

1/1 WPAT

Title Catalysts for ethylene oxide prepn. - comprising supported silver promoted with two or more alkali metals

Patent Data

Patent Family

BE-854801 A 19771118 DW1977-47 \*  
NL7705520 A 19771122 DW1977-49  
DE2622228 A 19771208 DW1977-50  
JP53001191 A 19780107 DW1978-07  
FR2351700 A 19780120 DW1978-10  
DE2641000 A 19780316 DW1978-12  
DE2640540 A 19780323 DW1978-13  
DE2704197 A 19780831 DW1978-36  
DE2640540 B 19781019 DW1978-43  
US4212772 A 19800715 DW1980-31  
GB1581884 A 19801230 DW1981-01  
IT1078404 B 19850508 DW1986-03  
DE2704197 C 19900920 DW1990-38

Priority n° 1977DE-2704197 19770202; 1976DE-2622228 19760519; 1976DE-2640540 19760909; 1976DE-2641000 19760911

Covered countries 8

Publications count 13

Abstract

Basic Abstract

BE-854801 A Catalysts for ethylene oxide prepn. from ethylene and O<sub>2</sub> comprise Ag and alkali metals or their cpds. deposited on a support. The catalysts contain (a) 0.1-2 atom % Na and (b) either 0.05-0.35 atom % K, 0.003-0.25 atom % Rb, 0.0005-0.2 atom % Cs or a corresp. amt. of a mixt. thereof. All percentages are based on the Ag content.

The Ag content is pref. 2-12 (esp. 5-10) wt.% based on the wt. of the catalyst. The catalysts are pref. prepd. by impregnating the support with an aq. soln. of an Ag complex salt (e.g. an Ag-amine carboxylate) and suitable alkali metal cpds. (e.g. hydroxides), steaming the resulting composite until the Ag cpd. decomposes, and calcining the product at 100-400 degrees C to constant wt. Other standard methods can also be used.

The catalysts have higher activity and selectivity than conventional Ag catalysts promoted with alkali(ne earth) metals, and/or have a longer life.

Patentee, Inventor

Patent assignee (BADI) BASF AG

IPC B01J-023/66 C07D-301/10 C07D-303/04

Accession Codes

Number 1977-82975Y [47]

Codes

Manual Codes CPI: E07-A03A N01-A N02-E

Derwent Classes E13

Updates Codes

Basic update code 1977-47

Equiv. update code 1977-49; 1977-50; 1978-07; 1978-10; 1978-12; 1978-13; 1978-36; 1978-43; 1980-31; 1981-01; 1986-03; 1990-38

HIS PAGE BLANK (USPTO)

51

Int. Cl. 2:

**B 01 J 23/50**

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

**DEUTSCHES**



**PATENTAMT**

**DE 26 40 540 A 1**

11

# **Offenlegungsschrift 26 40 540**

21

Aktenzeichen:

P 26 40 540.3-41

22

Anmeldetag:

9. 9. 76

43

Offenlegungstag:

23. 3. 78

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung:

Katalysator zur Herstellung von Äthylenoxid

71

Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen

72

Erfinder:

Mross, Wolf Dieter, Dipl.-Chem. Dr.;  
Titzenthaler, Eckart, Dipl.-Chem. Dr.; 6700 Ludwigshafen;  
Schwarzmann, Matthias, Dipl.-Chem. Dr., 6703 Limburgerhof;  
Koopmann, Juergen, Dipl.-Chem. Dr., 6730 Neustadt

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

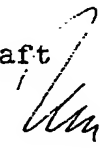
**DE 26 40 540 A 1**

2640540

Patentansprüche

1. Katalysator zur Herstellung von Äthylenoxid durch Umsetzung von Äthylen mit Sauerstoff auf der Grundlage von auf einem Träger aufgebrachtem Silber und Alkalimetallen bzw. deren Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß er, bezogen auf den Silberanteil, 0,1 bis 2 Atomprozent Natrium und entweder 0,05 bis 0,35 Atomprozent Kalium, 0,03 bis 0,25 Atomprozent Rubidium oder 0,01 bis 0,2 Atomprozent Cäsium oder eine Mischung der schweren Alkalimetalle in entsprechender Menge enthält, erhältlich, indem man in beliebiger Reihenfolge eine in der Wärme zersetzbare Silberverbindung und entsprechende Alkalimetallverbindungen auf den Träger aufbringt und durch Einwirkung von Wärme und/oder reduzierenden Mitteln den Katalysator aktiviert.
2. Katalysator nach Anspruch 1.

BASF Aktiengesellschaft



809812/0033

ORIGINAL INSPECTED

6700 Ludwigshafen, den 08.09.1976

Katalysator zur Herstellung von Äthylenoxid

Die Erfindung betrifft einen verbesserten Katalysator zur Herstellung von Äthylenoxid, der auf einem porösen Träger feinverteiltes Silber und als Promotoren Natrium und ferner Kalium, Rubidium und/ oder Cäsium (im folgenden kurz: schweres Alkalimetall) enthält, wobei das Silber in Form einer Silberverbindung auf den Träger aufgebracht und durch eine Wärmebehandlung oder durch die Einwirkung eines Reduktionsmittels in die aktive Form überführt worden ist.

Bekanntlich kann Äthylenoxid durch unmittelbare Anlagerung von elementarem Sauerstoff an Äthylen in der Gasphase in Gegenwart eines Silberkatalysators erhalten werden. Aufgrund von reaktionsmechanistischen Überlegungen wird vielfach angenommen, daß die Reaktion höchstens eine Ausbeute (Selektivität) von rund 85 Mol-%, bezogen auf das umgesetzte Äthylen, liefern kann, da stets ein Teil des Äthylens zu Kohlendioxid verbrannt wird.

Praktisch erreicht man mit den besten bekannten Katalysatoren Selektivitäten von etwa 70 bis 75 %, wobei aber für die Erfordernisse technischer Großanlagen noch andere Merkmale mitentscheidend sind, wie größtmöglicher Umsatz je Raum- und Zeiteinheit (Raum-Zeit-Ausbeute) und Lebensdauer des Katalysators. Ohne Bedeutung ist es in diesem Zusammenhang, daß im Versuchsmaßstab und bei geringem Sauerstoffumsatz auch höhere Ausbeuten möglich sind.

Zur Herstellung von geeigneten Silberkatalysatoren ist eine Vielzahl von Verfahren bekannt: Normalerweise wird ein grob poröser, chemisch indifferenter Katalysatorträger verwendet und Silber darauf möglichst fein, z.B. durch thermische Zersetzung eines Silbersalzes einer organischen Carbonsäure oder einer Silberkomplexverbindung (DT-AS 12 11 607, DT-OS 21 59 346) verteilt, niedergeschla-

809812/0033

2640540

gen. Außerdem werden Modifizierungsmittel (Promotoren) zugesetzt. Entsprechende Verbesserungsvorschläge beziehen sich daher sowohl auf den verwendeten Träger, den Zusatz von Promotoren als auch das Herstellungsverfahren (R. Landau, R.E. Lidov in "Ethylene and its Industrial Derivatives", Hsgeb. S.A. Miller, Ernest Benn, London (1969), Seite 513 und D.J. Hucknall, "Selective Oxidations of Hydrocarbons" Academic Press, London (1974), Seite 6).

Als Promotoren für die Silberkatalysatoren werden vor allem Verbindungen der Erdalkali-, Erd- und Seltenerdmetalle empfohlen (US-PS 2 238 474, DT-AS 12 79 669, DT-OS 22 63 543). Kürzlich wurde in der DT-OS 23 00 512 angegeben, daß Verbindungen der schweren Alkalimetalle allen bis dahin bekannten Promotoren an Wirkung überlegen seien. Natrium soll den schweren Alkalimetallen hinsichtlich der Promotorwirkung deutlich unterlegen sein (DT-OS 24 48 449).

Es hat sich nun gezeigt, daß bei der Promotierung von Silberkatalysatoren mit einer bestimmten Kombination von Alkalimetallen sich Katalysatoren für die Äthylenoxidation herstellen lassen, die hinsichtlich der Standzeit, der Aktivität und der Selektivität den bekannten Katalysatoren mit z.B. Promotoren aus der Gruppe der schweren Alkalimetalle oder der Erdalkalimetalle überlegen sind. Außerdem zeigte sich überraschenderweise, daß an den erfindungsgemäßen Kontakten Sauerstoffumsatz und Raumgeschwindigkeit (engl. = gas hourly space velocity) erhöht werden können, ohne daß dabei deren Leistungsabfall beschleunigt wird.

Erfindungsgegenstand ist ein neuer Katalysator zur Herstellung von Äthylenoxid durch Umsetzung von Äthylen mit Sauerstoff auf der Grundlage von auf einem Träger aufgebrachtem Silber und Alkalimetallen bzw. deren Verbindungen, der dadurch gekennzeichnet ist, daß er, bezogen auf den Silberanteil, 0,1, insbesondere 0,4 bis 2 Atom-% Natrium und entweder 0,05 bis 0,35 Atom-% Kalium, 0,03 bis 0,25 Atom-% Rubidium oder 0,005 bis 0,2 Atom-% Cäsium oder eine Mischung der schweren Alkalimetalle in entsprechender Menge enthält. Der Katalysator kann erhalten werden, indem man in beliebiger Reihenfolge eine in der Wärme zersetzbare Silberverbindung und entsprechende Alkalimetallverbindungen auf den Träger

809812/0033

aufbringt, und durch Einwirkung von Wärme und/oder reduzierenden Mitteln den Katalysator aktiviert.

Der Zusatz der erfindungsgemäßen Mengen an Natrium und an schweren Alkalimetallen kann vor dem Aufbringen des Silbers auf den Träger, zusammen mit dem Aufbringen des Silbers, ferner auch bei einer nachträglichen Behandlung eines fertigen oder gebrauchten Silberkatalysators erfolgen.

Die erfindungsgemäß anzuwendenden Mengen an Natrium im Silberkontakt sind abhängig von der Größe der Trägersoberfläche, der Silbermenge und in geringerem Umfang auch abhängig von der Herstellmethode. Letztere beeinflusst vor allem die Grenzen der Natriummengen, mit denen noch optimale Kontakte erzielt werden. Die beste Natriummenge läßt sich am leichtesten durch eine Reihe von Vorversuchen ermitteln, indem man nach einer bestimmten Herstellmethode Katalysatoren mit variablen Natriummengen herstellt und ihre Leistung untersucht.

Bei den bevorzugt verwendeten, grobporösen Trägern mit einer Oberfläche von 0,1 bis 0,5 m<sup>2</sup>/g empfiehlt sich eine Natriummenge von 0,4 bis 1,5 Atom-% (bezogen auf Silber) wobei eine Silbermenge von 5 bis 10 %, bezogen auf das Gewicht des Katalysators und eine mittlere Silberteilchengröße von 0,2 bis 0,4 µm zugrundegelegt ist.

Von den Promotoren aus der Gruppe der schweren Alkalimetalle werden bei den erfindungsgemäßen Kontakten entweder 0,05 bis 0,35 Atom-% Kalium oder 0,03 bis 0,25 Atom-% Rubidium, 0,01 bis 0,2 Atom-% Cäsium oder entsprechende Mengen einer Mischung eingesetzt. Die beste Menge an schwerem Alkalimetall richtet sich nach der Natriummenge. Wird ein hoher Natriumgehalt gewählt, so ist der geeignete Gehalt an schwerem Alkalimetall im unteren Teil der angegebenen Konzentrationsbereiche zu finden. Zur Erzielung einer hohen Standzeit des Katalysators ist es zweckmäßig, den Natriumgehalt möglichst hoch, den Gehalt an schweren Alkalimetallen möglichst niedrig zu wählen.

809812/0033

2640540

Es ist anzunehmen, daß die Alkalimetalle im fertigen Katalysator als Verbindungen vorliegen. Als Bestimmungsmethode für die Alkalimetallmengen hat sich die Löslichkeit in verdünnter (10 %-iger) Salpetersäure bewährt.

Als Herstellmethode für die erfindungsgemäßen Katalysatoren eignen sich im Prinzip alle Methoden, die in der Literatur zur Herstellung von Silberkontakten vorgeschlagen werden (R. Landau, R.E. Lidov, a.a.O. und D.J. Hucknall, a.a.O.). Vorteilhaft wendet man Methoden an, bei denen das Silber auf einen Träger aufgebracht wird. Beispielsweise kann eine Suspension von frisch gefälltem, gut gewaschenem Silberoxid (DT-AS 12 79 669) oder Silbercarbonat (US-PS 3 043 854) auf einen Träger aufgewälzt und die Silberverbindung anschließend thermisch zu Silber zersetzt werden. Bevorzugt eignet sich die Methode, einen grobporösen Träger mit der Lösung eines Silbersalzes (wie z.B. Silbernitrat (US-PS 3 575 888) oder Silberlactat (DT-AS 12 11 607)) oder einer Silberkomplexverbindung (z.B. eines Silberamincarboxilat-Komplexes (DT-OS 21 59 346)) zu tränken und anschließend durch Behandlung mit einem Reduktionsmittel oder durch Wärmebehandlung die Silberverbindung zu zersetzen.

Dabei kann Natrium in Form einer Natriumverbindung der Suspensions- und der Imprägnierlösung zugesetzt werden. Es ist aber auch möglich, Natrium in Form einer Natriumverbindung, wie im Prinzip in der DT-OS 24 48 449 beschrieben, in einem vorgelagerten Schritt auf den Träger aufzubringen und den getrockneten Träger in einem weiteren Schritt mit der Silberzubereitung zu behandeln.

Das schwere Alkalimetall kann wie Natrium als Lösung einer Verbindung zugesetzt werden. Möglich ist aber auch, das schwere Alkalimetall in einem vorgelagerten Schritt auf dem Träger aufzubringen oder den sonst fertigen Kontakt mit der Lösung einer Verbindung des schweren Alkalimetalls in einem organischen Lösungsmittel zu tränken. Die Promotoren können natürlich auch gleichzeitig aufgebracht werden, indem eine sowohl Natrium als auch das schwere Alkalimetall und Silber enthaltende Lösung zugesetzt wird. In manchen Fällen kann günstig ein bereits Natrium und

809812/0033



2640540

Silber enthaltender Katalysator mit der Lösung einer Verbindung des schweren Alkalimetalls in einem (ggf. organischen) Lösungsmittel nachgetränkt werden, wie es in der DT-AS 25 19 599 beschrieben wird.

Besonders bevorzugt wird eine Herstellmethode, bei der ein Träger mit einer wäßrigen Lösung einer wärmezersetzbaren Silberkomplexverbindung, einer Natriumverbindung und einer Verbindung des schweren Alkalimetalls getränkt, mit Wasserdampf ggf. unter Erwärmen und/oder unter Einwirkung von reduzierenden Gasen bis zur beginnenden Zersetzung der Silberverbindung, d.h. bis zur deutlichen Verfärbung behandelt und sodann durch Erhitzen auf eine Temperatur von 150 bis 300°C bis zur Gewichtskonstanz in die katalytisch wirksame Form gebracht wird.

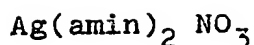
Als Silberkomplexverbindungen eignen sich Silbersalze, die koordinativ gebundene Liganden besitzen. Als Komplexbildner sind besonders Amine geeignet, die gut wasserlösliche Silberkomplexsalze bilden, deren Salze sich leicht zersetzen und deren unerwünschte Zersetzungserzeugnisse leicht flüchtig sind.

Beispiele für solche Amine sind primäre Amine, die Alkylreste mit 1 bis 8 C-Atomen besitzen, Polyamine der Alkane bis etwa zum Hexan, einfach alicyclische Amine wie Cyclohexylamin und einfache heterocyclische Amine wie Pyrrolidin, Piperidin und Morpholin. Ammoniak ist zwar ebenfalls geeignet, jedoch wegen der leichten Bildung von explosivem Silberstickstoff technisch weniger empfehlenswert.

Das Anion des Silberkomplexes ist weitgehend frei wählbar: das Anion bzw. dessen Zersetzungserzeugnisse müssen lediglich beim Erhitzen flüchtig sein. Verwendbar sind z.B. nahezu alle Carboxylate, Carbonat, Isocyanat, Cyanid, Nitrit und Nitrat.

Bevorzugt sind Aminkomplexe des Silbernitrats, weil Silbernitrat die billigste und die in reinster Form erhältliche Silberchemikalie ist. Zweckmäßigerweise setzt man der Imprägnierlösung zur Komplexbildung soviel Amin zu, wie zur stöchiometrischen Ausbildung des Komplexes mit der Formel

809812/0033



benötigt wird. Hierin bedeutet "amin" je eine Aminogruppe oder gleichwertige Liganden. Erfindungsgemäß bevorzugt sind Amine

der allgemeinen Formel  $\begin{matrix} \text{R} \\ \text{R}' \end{matrix} > \text{CH-NH}_2$ , wobei R und R' aliphatische Reste sind.

Auch das Anion der Natriumverbindung und der Verbindung des schweren Alkalimetalls ist weitgehend frei wählbar. Vorteilhaft verwendet man Verbindungen von Natrium und den schweren Alkalimetallen, die gut wasserlöslich sind und deren Anionen beim Zusammengeben mit einer Silberionen enthaltenden Lösung nicht zur Ausfällung von Silberionen führen. Weniger geeignet sind Verbindungen, deren Anionen Kontaktgifte wie Halogene und Chalkogene enthalten, die nur schwer wieder entfernt werden können.

Bei der bevorzugten Herstellung wird nach der Imprägnierung mit der Lösung oder Suspension einer Silberverbindung und den Promotorlösungen in einem ersten Behandlungsschritt ein gewisser Teil (vielleicht nur ein Bruchteil) der Silberverbindung zu Silber zersetzt und zwar so, daß praktisch kein Feuchtigkeitsverlust stattfindet, d.h. in einer mehr oder weniger gesättigten Wasserdampf-atmosphäre. Dies kann derart geschehen, daß der imprägnierte Träger in einem heizbaren Schrank oder Ofen einer Wärmebehandlung in einer Atmosphäre unterworfen wird, die mit Wasserdampf mehr oder weniger gesättigt ist.

Anstelle oder zusätzlich zur Wärmebehandlung ist eine Behandlung mit einem wasserdampfgesättigten, reduzierenden Gas ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ) möglich.

Bei Verwendung einer Silberaminkomplexverbindung kann das Ende des ersten Behandlungsschrittes daran erkannt werden, daß der vorher farblose bzw. weiße Vorkatalysator, d.h. die getränkten Formlinge sich nach grau bis dunkelgrau verfärben. Die Behandlung ist beendet, sobald eine weitere Verfärbung bei Fortsetzung der Behandlung nicht mehr beobachtet wird. Eine zu lange Behandlung muß vermieden werden. Vorteilhaft (bei der Verwendung von stark

809812/0033

gefärbten Silberverbindungen wie z.B. Silberoxid sogar unumgänglich) wird die beste Behandlungsdauer durch einen Vorversuch ermittelt, bei dem die jeweils höchste katalytische Wirksamkeit in Abhängigkeit von eben dieser Behandlungsdauer bestimmt wird.

Z.B. beträgt bei der Temperatur von  $90^{\circ}\text{C}$  in gesättigter Wasserdampf-atmosphäre die beste Behandlungszeit eines mit einem Silberisopropylaminnitrat-Komplexsalz getränkten Trägers eine Stunde. Das gleiche Ergebnis erhält man durch 20-minütige Behandlung des getränkten Trägers bei Raumtemperatur mit (wasserdampfgesättigtem) Kohlenmonoxid.

In einem weiteren Schritt wird der erhaltene Vorkatalysator (Katalysatorvorläufer) in einer bevorzugt  $\text{CO}_2$ -haltigen Atmosphäre innerhalb kurzer Zeit, bevorzugt innerhalb von 10 Minuten, auf eine Temperatur aufgeheizt, bei der z.B. bei der Verwendung eines Silberaminnitratkomplexes eine stark exotherme Reaktion einsetzt. Diese Temperatur kann in einem Vorversuch z.B. mit Hilfe der Differentialthermoanalyse leicht ermittelt werden.

Bei anderen Komplexen, z.B. mit Oxalsäure, tritt an der gleichen Stelle eine endotherme Reaktion ein.

Bei dem vorerwähnten Silberisopropylaminnitratkomplex beträgt die Temperatur, bei der eine stark exotherme Reaktion einsetzt, etwa  $180^{\circ}\text{C}$ . Sobald diese Temperatur erreicht ist, muß für guten Wärmeaustausch mit der Umgebung gesorgt werden, um eine allzu starke Selbsterhitzung des Kontaktes zu vermeiden; die Temperatur am Kontakt soll  $300^{\circ}\text{C}$  nicht übersteigen.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren enthalten im allgemeinen 2 bis 12, insbesondere 5 bis 10 % Silber, bezogen auf das Gewicht des Trägers. Größere Mengen Silber (z.B. bis 20 %) beeinträchtigen zwar nicht die Wirkung des Katalysators, aber sie sind technisch nicht erforderlich.

Der Träger soll aus hitzebeständigem, chemisch indifferentem Material bestehen, z.B.  $\alpha$ -Aluminiumoxid, Siliciumcarbid, Graphit oder hochgesintertem Aluminiumsilikat. Der Gehalt an unkontrollierten

809812/0033

2640540

Verunreinigungen, die sich durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure herauslösen lassen, sollte 0,001 Gewichts-% an Alkalionen und 0,03 Gew.% an Erdalkali- und Erdmetallionen nicht überschreiten. Natürlich kann im Einzelfall von einer Reinigung des Trägers abgesehen werden, wenn ggf. der - bekannte - Natriumgehalt rechnerisch berücksichtigt wird und andere, störende Bestandteile nicht anwesend sind.

Die Porosität des Trägers sollte möglichst groß (mehr als 40 Volumen-%) und so beschaffen sein, daß der Porennutzungsgrad nahezu 1 ist, d.h. der Träger sollte möglichst nur Poren mit einem Durchmesser oberhalb von 1 000 nm besitzen, die leicht für die Gasmoleküle im Wege der Diffusion zugänglich sind. Geeignete Träger sind handelsüblich.

Die erfindungsgemäß Natrium(verbindungen) und (Verbindungen eines) schweren Alkalimetalls enthaltenden Silberkatalysatoren sind für alle Verfahren geeignet, bei denen Äthylenoxid durch unmittelbare Oxydation von Äthylen mit molekularem Sauerstoff hergestellt wird. Eine Übersicht findet sich in einer Artikelserie in Hydrocarbon Processing (March 1976, 69-72, 73-77, 78-80). So können die erfindungsgemäßen Katalysatoren sowohl bei sogenannten "Luftoxydationsverfahren" als auch bei "Sauerstoffoxydationsverfahren" verwendet werden. Optimale Selektivitäten werden, - wie auch bei anderen in der Technik verwandten "Äthylenoxid-Katalysatoren"-erst in Gegenwart eines Dämpfungsmittels (Inhibitors) zur Steuerung der katalytischen Wirkung, wie z.B. chlorierte Polyphenylverbindungen, 1,2-Dichloräthan und Vinylchlorid, erhalten.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren sind den bisher beschriebenen Katalysatoren überlegen bezüglich Aktivität und Selektivität bei Verfahren, bei denen das Synthesegas etwa gleiche Gehalte an Äthylen und Sauerstoff enthält (neben Verdünnungsmitteln wie z.B. Stickstoff, Kohlendioxid, Methan, Argon; Anwendungsbeispiel 1).

Bei Verfahren, die im Synthesegas einen deutlichen Überschuß von Äthylen gegenüber Sauerstoff verwenden, ist die Überlegenheit gegenüber den bisher beschriebenen Katalysatoren besonders hinsichtlich der Aktivität und Standzeit signifikant.

809812/0033

- 9 -

2640540

Die Überlegenheit drückt sich besonders deutlich aus, wenn man den Vergleich bei hoher Katalysatorbelastung (hohen Sauerstoffumsätzen -  $\sim$  50 Prozent - und/oder hohen Raumgeschwindigkeiten - 4 000  $\frac{\text{Nl Gas}}{\text{l Kontakt} \cdot \text{h}}$  - durchführt (Anwendungsbeispiel 3).

## Beispiel 1

14,2 g Silbernitrat werden in 100 ml Wasser gelöst und unter Rühren wird bei Raumtemperatur eine äquimolare Menge einer 5 prozentigen wäßrigen Natronlauge hinzugegeben. Der erhaltene Silberoxid-Niederschlag wird achtmal mit Wasser gewaschen und das Waschwasser abzentrifugiert. Der feuchte Niederschlag wird mit 2 ml einer 0,2 n NaOH- und 0,5 ml einer 0,1 n CsOH-Lösung versetzt und auf 100 g eines kugelförmigen  $\alpha$ -Aluminiumoxid-Mallit-Trägers (Typ SA 5252 der Firma NORTON, Acron, Ohio (USA)) aufgewälzt. Während des Walzvorgangs wird mit einer Infrarot-Lampe beheizt und getrocknet. Danach wird der Katalysatorvorläufer bei 105°C nachgetrocknet und anschließend in Gegenwart von Luft auf 380°C aufgeheizt. Der Katalysator erhält die Bezeichnung A.

## Beispiel 2

Silberoxid wird wie in Beispiel 1 hergestellt, der feuchte Niederschlag wird mit 8,9 g einer 85 prozentigen Milchsäure unter Erwärmen gelöst. Es werden 2,5 ml einer 2,15 prozentigen  $\text{NaNO}_3$ -Lösung und 1,5 ml einer 1 prozentigen Cäsiumnitrat-Lösung hinzugefügt und die Lösung mit Wasser auf ein solches Volumen eingestellt wie der Wasseraufnahme von 100 g Trägerpellets (Typ 5151 der Firma NORTON) entspricht. Die Lösung läßt man bei 90°C eine Stunde lang einwirken. Anschließend wird der imprägnierte Träger 20 Minuten lang unter Kohlenoxidgas gehalten und danach in einen Umluftofen überführt. Man hält zuerst 30 Minuten bei 250, dann 30 Minuten bei 380°C. Der erhaltene Katalysator erhält die Bezeichnung B.

## Beispiel 3

13,9 g Silbernitrat werden in 6 ml Wasser gelöst und unter Kühlung 9,7 g Isopropylamin zugesetzt. Die Lösung wird mit 3,8 ml einer

2640540

wäßrigen Natriumnitrat-Lösung (2,15 Prozent) und 0,2 ml einer 1 prozentigen, wäßrigen Cäsiumnitrat-Lösung versetzt. Man füllt mit Wasser auf ein Volumen auf, das der zu erwartenden Flüssigkeitsaufnahme des Trägers (Vorversuch) entspricht. 100 g Träger (NORTON SA 5551) werden unter vermindertem Druck imprägniert und der imprägnierte Träger bei 90°C eine Stunde in einem Umluftofen aufbewahrt, in dem sich ein offenes Gefäß mit Wasser befindet. Man nimmt den Träger heraus, heizt auf 240°C auf und tauscht die Wasserdampf-atmosphäre durch eine CO<sub>2</sub>- oder N<sub>2</sub>-Atmosphäre aus. Dann wird der imprägnierte Träger (Katalysatorvorläufer) wieder in den Ofen gestellt, das Abklingen der Gasentwicklung abgewartet und gekühlt. Der Katalysator erhält die Bezeichnung C 1 (Tabelle 1).

#### Beispiel 4

Zur Darstellung der Abhängigkeit der Katalysatoreigenschaften vom Alkaligehalt eignet sich die folgende Versuchsreihe:

Die Herstellung geschieht wie im Beispiel 3, es wird aber die Menge der zugesetzten Natriumnitrat- und Cäsiumnitrat-Lösungen variiert (Gehalte der Katalysatoren C 2 bis C 7 an Silber und in verd. Salpetersäure löslichen Natrium und Cäsium siehe Tabelle 1).

#### Beispiel 5

Die Herstellung erfolgt wie in Beispiel 1, jedoch wird statt der Cäsiumnitrat-Lösung eine Rubidiumnitratlösung zugesetzt (Katalysator D, Tabelle 1).

#### Beispiel 6

Die Herstellung erfolgt wie in Beispiel 3, jedoch wird statt der Cäsiumnitrat-Lösung eine Kaliumnitratlösung zugesetzt (Katalysator E, Tabelle 1).

#### Beispiel 7

3,6 ml einer wäßrigen Natriumnitrat-Lösung (2,15 Prozent) wird mit Wasser auf ein Volumen aufgefüllt, das der Flüssigkeitsauf-

809812/0033

2640540

nahme des Trägers entspricht. 100 g Träger werden damit unter vermindertem Druck imprägniert. Der imprägnierte Träger wird anschließend 30 Minuten bei 250°C getrocknet. Die Aufbringung des Silbers und des Cäsiums erfolgt wie in Beispiel 3 (Katalysator F, Tabelle 1).

#### Beispiel 8

Man stellt zunächst einen Katalysator her, der dem nachstehenden Vergleichsversuch 4 entspricht; je 100 g mit 20 ml einer 150 ppm enthaltenden methanolischen Cäsiumcarbonat-Lösung imprägniert und anschließend 10 Minuten bei 250°C getrocknet (Katalysator G).

#### Beispiel 9

Eine Probe des Katalysators P gemäß Vergleichsversuch 4 wird einen Monat lang in einem Versuchreaktor - wie in Anwendungsbeispiel 1 beschrieben - den Betriebsbedingungen ausgesetzt; anschließend wird im Reaktor mit methanolischer  $\text{CsNO}_3$ -Lösung behandelt, die 0,5 Prozent  $\text{H}_2\text{O}$  enthält. Der Testreaktor wird anschließend auf 130°C aufgeheizt und gleichzeitig mit Stickstoff gespült. Der so erhaltene Katalysator erhält die Bezeichnung H.

Die Verbesserungen, die die Erfindung bewirkt, werden besonders deutlich durch Vergleich mit den nachstehend beschriebenen herkömmlichen Katalysatoren demonstriert:

#### Vergleichsversuch 1

41,4 g Silbernitrat werden in 220 ml Wasser gelöst. Eine äquimolekulare Menge einer 5 prozentigen wässrigen Natronlauge wird unter Rühren bei 15 bis 20°C zugegeben. Der Niederschlag wird achtmal mit Wasser gewaschen und das Waschwasser abgetrennt. Dem feuchten Niederschlag werden 2,1 g Barium und 0,033 g Aluminium als Lactate, beide in je 7 ml Wasser gelöst, unter kräftigem Rühren beigemischt. In einer Drehtrommel werden 150 g Trägerkugeln (NORTON Typ SA 5252),

809812/0033

2640540

die mit einer Infrarotheizung auf 60 bis 70°C erwärmt werden, mit der Silberoxidsuspension besprüht. Der Katalysator wird bei 105°C getrocknet und in Luft eine Stunde lang auf 380°C gehalten. Zur Analyse wird der Katalysator mit 10 prozentiger heißer Salpetersäure in einer Pt-Schale behandelt. In der Lösung werden, bezogen auf den fertigen Katalysator 11,8 Prozent Silber, 0,91 Prozent Barium und 0,03 Prozent Aluminium gefunden. Der Kontakt erhält die Bezeichnung M.

#### Vergleichsversuch 2

Die Herstellung des Silberoxids geschieht wie vorstehend beschrieben; der feuchte Niederschlag wird aber lediglich mit 8,9 g einer 85 prozentigen wäßrigen Milchsäurelösung bei Zimmertemperatur gerührt. In die entstandene Lösung von Silberlactat werden 100 g Träger (NORTON Typ 5151) eingebracht. Unter langsamen Rühren wird dann die Lösung bei einem Druck von etwa 40 mbar bei Raumpemteratur so lange eingeengt, bis sie vom Träger fast vollständig aufgesogen ist. Der erhaltene Vorkatalysator wird in einem Trockenschrank 2 Stunden auf 250°C und 30 Minuten auf 380°C erhitzt. Der fertige Katalysator enthält 7,8 Prozent Silber (Katalysator N).

#### Vergleichsversuch 3

12,4 g frischgefälltes, alkalifrei gewaschenes Silberoxalat werden unter Kühlung in einer wäßrigen Lösung von 4,92 g Äthylendiamin und 2,0 g Äthanolamin gelöst. Die Lösung wird mit 1,6 ml einer 1 prozentigen wäßrigen  $\text{CsNO}_3$ -Lösung versetzt und mit Wasser auf ein Volumen aufgefüllt, das der Flüssigkeitsaufnahme des Trägers entspricht. 100 g Träger (NORTON SA 5551) werden damit unter vermindertem Druck imprägniert. Der Träger wird sofort in einem Umluftofen bei 290°C angeordnet. Die Gesamterhitzungsdauer beträgt 3 Stunden (Katalysator O).

#### Vergleichsversuch 4

Man verfährt wie unter Beispiel 3 beschrieben, unterläßt jedoch den Zusatz der  $\text{CsNO}_3$ -Verbindung. Der Katalysator erhält die Bezeichnung P.

809812/0033



2640540

## Vergleichsversuch 5

Man verfährt wie in Beispiel 4 angegeben; es wird aber die gegenüber Katalysator C6 10-fache Cäsiumnitratmenge zugegeben. Katalysator R.

## Anwendungsbeispiel 1

Die Katalysatoren (Kontakte) A bis H und M bis R werden zerkleinert und je 10 g der Siebfraktion 0,6 bis 0,75 mm in einen Glasreaktor mit 5 mm Innendurchmesser gefüllt. Der Reaktor wird in ein Metallbad gebracht, dessen Temperatur geregelt wird. Über den Katalysator wird ein Gas der Zusammensetzung: 7 % Äthylen, 9,7 % Sauerstoff, 0,3 ppm Inhibitor, Rest Stickstoff geschickt. Es wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Katalysatorbelastung beträgt 2000

$\frac{\text{Nl Gas}}{\text{l Kontakt} \cdot \text{h}}$ . Die Temperatur wird so eingeregelt, daß der Sauerstoffumsatz 40 % beträgt. Nach etwa 60 Stunden hat sich die Temperatur stabilisiert und nach 90 Stunden werden Proben gezogen und die Selektivität bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

## Anwendungsbeispiel 2

Einige der obengenannten Katalysatoren werden zerkleinert und jeweils 10 g der Siebfraktion 0,6 bis 0,75 mm werden in einen Reaktor aus rostfreiem Stahl von 5 mm Innendurchmesser gefüllt. Der Reaktor besitzt einen Mantel, durch den eine thermostatisierende Flüssigkeit geschickt wird. Durch den Reaktor wird ein Gas der Zusammensetzung: 30 % Äthylen, 8 % Sauerstoff, 3 ppm Inhibitor, Rest Stickstoff geleitet. Der Druck beträgt 16 bar und die Katalysatorbelastung 3300  $\frac{\text{Nl Gas}}{\text{l Kontakt} \cdot \text{h}}$ . Die Temperatur wird so eingeregelt, daß der Sauerstoffumsatz 50 % beträgt. Nach 2 Tagen werden Proben gezogen und Aktivität und Selektivität bestimmt (Tabelle 2).

## Anwendungsbeispiel 3

Die Katalysatoren C1, C4, F, O und P werden unzerkleinert in einer Menge von je 10 kg in einen stählernen druckfesten Rohrreaktor

2640540

gefüllt, der dem in technischen Anlagen üblichen Einzelrohr entspricht. Der Reaktor besitzt einen Mantel, durch den eine thermostatisierende Flüssigkeit geschickt wird. Durch den Reaktor wird ein Gas der ungefähren Zusammensetzung: 30 % Äthylen, 8 % Sauerstoff, 6,5 Prozent  $\text{CO}_2$ , 4 Prozent Argon, 3 ppm Inhibitor und 50 Prozent Methan geschickt. Der Druck beträgt 16 bar. Die Temperatur im Kühlmedium des Reaktors wird in einer ersten Versuchsreihe a so eingestellt, daß bei einer Raumgeschwindigkeit von

2000  $\frac{\text{Nm}^3 \text{ Gas}}{\text{m}^3 \text{ Kontakt} \cdot \text{h}}$  ein Sauerstoffumsatz von 35 Prozent erreicht

wird. In einer zweiten Versuchsreihe wird bei einer Raumgeschwindigkeit von 4000  $\frac{\text{Nm}^3 \text{ Gas}}{\text{m}^3 \text{ Kontakt} \cdot \text{h}}$  50 % des Sauerstoffs umgesetzt.

Proben werden jeweils nach einer Woche und nach 3 Monaten gezogen (Tabelle 3).

Tabelle 1

Katalysator Silbergehalt (Gew.%) Alkaligehalt im Säurelöslichen (Atom-% bezogen auf Silber) Temperatur (°C) bei 40 %-igem Umsatz im Kurzzeitvers. Selektivität (%)

A	7,8	0,08 (Cs <sup>+</sup> )	0,84 (Na <sup>+</sup> )	0,03 (K <sup>+</sup> ) <sup>x</sup>	288	70,5
B	7,9	0,09 (Cs <sup>+</sup> )	0,65 (Na <sup>+</sup> )	0,04 (K <sup>+</sup> )	267	73,5
C1	7,7	0,01 (Cs <sup>+</sup> )	1,25 (Na <sup>+</sup> )	0,02 (K <sup>+</sup> )	252	78,5
C2	7,7	0,10 (Cs <sup>+</sup> )	0,13 (Na <sup>+</sup> )	0,03 (K <sup>+</sup> )	254	78,0
C3	7,85	0,08 (Cs <sup>+</sup> )	0,37 (Na <sup>+</sup> )	0,04 (K <sup>+</sup> )	249	77,5
C4	7,75	0,06 (Cs <sup>+</sup> )	0,75 (Na <sup>+</sup> )	0,02 (K <sup>+</sup> )	253	78,5
C5	7,95	0,03 (Cs <sup>+</sup> )	1,11 (Na <sup>+</sup> )	0,04 (K <sup>+</sup> )	257	78,5
C6	7,8	0,01 (Cs <sup>+</sup> )	1,53 (Na <sup>+</sup> )	0,03 (K <sup>+</sup> )	261	78,5
C7	7,9	0,01 (Cs <sup>+</sup> )	2,04 (Na <sup>+</sup> )	0,03 (K <sup>+</sup> )	281	77,0
D	7,75	0,08 (Rb <sup>+</sup> )	0,73 (Na <sup>+</sup> )	0,01 (K <sup>+</sup> )	251	77,5
E	7,0		0,74 (Na <sup>+</sup> )	0,10 (K <sup>+</sup> ) <sup>xx</sup>	259	77,0
F	7,8	0,03 (Cs <sup>+</sup> )	1,15 (Na <sup>+</sup> )	0,03 (K <sup>+</sup> )	251	78,0
G	7,9	0,02 (Cs <sup>+</sup> )	1,27 (Na <sup>+</sup> )	0,02 (K <sup>+</sup> )	253	78,0
H	7,9	0,02 (Cs <sup>+</sup> )	1,25 (Na <sup>+</sup> )	0,02 (K <sup>+</sup> )	252	78,5
M	11,8		0,07 (Na <sup>+</sup> ) <sup>x</sup>	0,03 (K <sup>+</sup> )	287	67,5
N	7,8		0,09 (Na <sup>+</sup> ) <sup>x</sup>	0,01 (K <sup>+</sup> )	273	70,0
O	7,9	0,10 (Cs <sup>+</sup> )	0,09 (Na <sup>+</sup> ) <sup>x</sup>	0,03 (K <sup>+</sup> )	264	75,5
P	7,8		1,26 (Na <sup>+</sup> )	0,02 (K <sup>+</sup> )	261	76,0
R	7,8	0,10 (Cs <sup>+</sup> )	1,53 (Na <sup>+</sup> )	0,03 (K <sup>+</sup> )	291	73,5

809812/0033

x Alle Kaliumgehalte außer bei E sind als zulässig angesehene Verunreinigungen unterhalb des erfindungsgemäßen Bereichs

xx Kalium wurde in entsprechender Menge zugesetzt.

- 5 - 16

O.Z. 32 178

2640540

Tabelle 2

2640540

Katalysator	Temperatur (°C) bei 50 %-igem O <sub>2</sub> -Umsatz im Kurzzeitvers.	Selektivität (%)
C1	220	80,5
C2	219	79,5
C4	220	80,5
C7	231	79,0
D	218	78,0
E	234	77,5
O	233	78,5
P	234	75,5

Tabelle 3 a

2640540

Katalysator	Temperatur (°C) bei 35 %-igem O <sub>2</sub> -Umsatz	Selektivität (%)
-------------	---	------------------

a1) nach 1 Woche

C1	205	81,5
C4	203	81,5
F	204	81,0
O	224	80,5
P	203	76,5

a2) nach 3 Monaten

C1	205	81,5
C4	203	81,5
F	204	81,0
O	231	77,5
P	203	76,5

Tabelle 3 b

2640540

Katalysator	Temperatur (°C) bei 50.-%-igem O <sub>2</sub> -Umsatz	Selektivität (%)
-------------	--	------------------

b1) nach 1 Woche

C1	234	79,5
C4	236	79,0
F	234	79,5
O	251	78,0
P	231	75,5

b2) nach 3 Monaten

C1	234	79,5
C4	235	78,5
F	234	79,5
O	266	74,5
P	231	75,5